

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-260040  
(43)Date of publication of application : 16.09.1992

---

(51)Int.CI. G03F 7/004  
B41M 5/00  
G03F 7/105

---

(21)Application number : 03-042368 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
(22)Date of filing : 15.02.1991 (72)Inventor : SUZUKI KEIICHI

---

## (54) IMAGE RECEIVING MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD USING SAME

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the image receiving material improved in storage stability of an image formed on it and the image forming method using this material.

CONSTITUTION: The image receiving material has an image receiving layer containing a white pigment surface treated with at least a fatty acid or a rosin acid on a support and the image is formed on the image receiving material by using this image receiving material and a photosensitive material.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-260040

(43)公開日 平成4年(1992)9月16日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 1 4	7124-2H		
B 4 1 M 5/00		H 8305-2H		
G 0 3 F 7/105	5 0 4	7124-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 24 頁)

(21)出願番号 特願平3-42368	(71)出願人 000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日 平成3年(1991)2月15日	(72)発明者 鈴木 啓一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内

(54)【発明の名称】受像材料およびそれを用いた画像形成方法

(57)【要約】

【目的】受像材料上の画像の保存性を改良した受像材料  
および、これを用いた画像形成方法を提供する。

【構成】支持体上に少なくとも脂肪酸ないしはロジン酸  
により表面処理された白色顔料を含む受像層を有する受  
像材料、ならびに、該受像材料と感光材料とを使用し  
て、受像材料上に画像を形成する、画像形成方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも脂肪酸ないしはロジン酸により表面処理された白色顔料を含む受像層を有する受像材料。

【請求項2】 支持体上に、少なくとも重合性化合物、顔料、還元剤、および感光性ハロゲン化銀を内包したマイクロカプセルを含む感光層を有する感光材料の、重合性化合物を画像状に重合させた後、少なくとも受像層に脂肪酸ないしはロジン酸により表面処理された白色顔料を含む受像材料と、該感光材料とを重ね合わせた状態で、加圧することにより受像材料上に画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】 支持体上に、少なくとも光重合開始剤、顔料および重合性化合物を内包したマイクロカプセルを含む感光層を有する感光材料の、重合性化合物を画像状に重合させた後、少なくとも受像層に脂肪酸ないしはロジン酸により表面処理された白色顔料を含む受像材料と、該感光材料とを重ね合わせた状態で、加圧することにより受像材料上に画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、支持体上に受像層を有する受像材料およびそれを用いる画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、受像材料は、記録材料を用いて画像形成を行なう際に、加圧転写等の比較的簡単な操作で容易に画像が得られる材料として様々な画像形成方法に利用されている。例えば、受像材料は、電子写真方式、熱転写型感熱記録方式、熱昇華型感熱記録方式等の画像形成方法を初めとして、特公昭64-7377号、特開昭58-88739号、同58-88740号、および同59-30537号各公報に記載の光重合型感光記録材料、特開昭58-88739号公報に記載の光分解型感光記録材料等を用いる画像形成方法に利用されている。また、最近では、特開昭61-275742号、同61-278849号、同62-187346号各公報ならびに特願平1-205881号明細書記載の光センサーとしてハロゲン化銀を用いた感光材料を利用する画像形成方法に有利に利用できることが見出されている。このハロゲン化銀を用いた感光材料を利用する画像形成方法においては、露光された光量に応じて感光性ハロゲン化銀に潜像が形成され、現像処理によって潜像の形成された部分の重合性化合物が重合する。この重合性化合物が画像状に重合した後、感光材料と受像材料を重ね合わせて加圧することにより、未重合の重合性化合物と共に色画像形成物質が受像材料上に転写され、受像材料上に画像が形成される。これとは逆に、潜像の形成されなかった部分の重合性化合物を重合させる方法につい

2

ては、特開昭62-70836号、特願平1-271080号の公報および明細書に記載がある。すなわち、上記の画像形成方法において、受像材料は、感光材料上に形成された画像を容易に、そして効率良く再現させる役割をはたしている。このようにして形成された受像材料上の画像は、受像材料の保存状態によっては、濃度が低下したり、変褪色したりという画質の劣化の問題のあることが知られていた。

【0003】 従来、この画像の保存性を高める手段として、本出願人による以下のような方法が知られていた。例えば、上記画像形成方法の一態様として、光重合開始剤を含む感光材料から転写された受像材料上の画像に光を照射することによって、この画像を硬化（光定着）させる方法（特開昭62-161149号公報）、および予め熱重合開始剤を受像層に含む受像材料を用い、転写後の受像材料上の画像を加熱することにより、この画像を硬化（加熱定着）させる方法（特開昭62-210444号公報）、および重合性化合物の硬化剤により画像を定着させる方法（特開昭63-218942号公報）が挙げられる。これらの方法は、受像材料上に転写された未重合の重合性化合物が定着処理を行なうことにより硬化されるために、その画像の保存性等を高める方法として極めて有効な方法である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来知られていた画像の定着方法は、画像の保存性を高める非常に有効な手段であったが、受像材料上に画像を転写した後、光照射あるいは加熱等の工程を必要とし、取り扱い上のわずらわしさが生じたり、装置等の大きさが大きくなってしまうという問題もあった。本発明の目的は、上記画像保存上の欠点を改良し、かつ、簡便に濃度、色相、彩度、あるいは解像度に優れた画像を得る画像形成方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、支持体上に、少なくとも脂肪酸ないしはロジン酸により表面処理された白色顔料を含む受像層を有する受像材料を提供するものである。

【0006】 また、支持体上に、少なくとも重合性化合物、顔料、還元剤、および感光性ハロゲン化銀を内包したマイクロカプセルを含む感光層を有する感光材料の、重合性化合物を画像状に重合させた後、少なくとも受像層に脂肪酸ないしはロジン酸により表面処理された白色顔料を含む受像材料と、該感光材料とを重ね合わせた状態で、加圧することにより受像材料上に画像を形成することを特徴とする画像形成方法を提供するものである。

【0007】 さらに本発明は、支持体上に少なくとも重合性化合物、顔料、および光重合開始剤を内包したマイクロカプセルを含む感光層を有する感光材料の、重合性化合物を画像状に重合させた後、少なくとも受像層に脂

脂肪酸ないしはロジン酸により表面処理された白色顔料を含む受像材料と、該感光材料とを重ね合わせた状態で、加圧することにより受像材料上に画像を形成することを特徴とする画像形成方法をも提供する。

【0008】本発明者の研究によれば、支持体上に受像層を有し、少なくとも該受像層に脂肪酸ないしはロジン酸により表面処理された白色顔料を含む受像材料を用いて画像形成すると、画像の保存性が向上することがわかった。特に、感光材料として、重合性化合物ならびに顔料を内包したマイクロカプセルを含む感光層を有する感光材料を用いる画像形成方法に使用した場合には、効果があった。従来知られていた、表面処理がされていない白色顔料のみを使用した受像材料の場合、画像の保存状態によっては濃度の低下を招き、画像の鮮明さが失なわれる。保存条件としては、特に高温で保存した場合に濃度低下の傾向が大きかった。

【0009】保存性が向上する原因是、明確ではないが、脂肪酸ないしはロジン酸により表面処理された白色顔料を用いることにより、白色顔料とインク（顔料および未重合の重合性化合物）との親和性が高まり、支持体の方へのインクの浸透が抑制されたり、あるいは、表面処理により白色顔料粒子の細孔内部へのインクの浸透が抑制されたりするために画像の保存性が向上したとも考えられる。

【0010】以下に本発明の画像形成方法に使用することができる受像材料について説明する。なお、受像材料を用いた画像形成方法一般については、特開昭61-278849号公報に記載がある。受像材料は、支持体上に受像層を設けたものである。受像材料の支持体としては、従来知られている支持体のいずれもが使用できる。一般的な具体例を下記に挙げる。まず、ポリエステル（ポリエチレンテレフタート、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート、など）、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタート、ポリスチレン、メタクリレート、ポリカーボネート等の各種のプラスチックフィルムまたはシートとこのプラスチックに白色反射性を与える処理をしたフィルムまたはシートなどが使用できる。

【0011】また、金属およびその類似体として、アルミニウム、鉄、ステンレス、銅などの金属箔または金属メッシュや金属蒸着をほどこしたり、金属箔をラミネートした、プラスチックフィルム、紙、布なども使用できる。さらに、原紙（非塗工紙）および、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、パライタ紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂またはエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙、セルロース繊維紙、ポリオレフィンコート紙（特にポリエチレンで両側を被覆した紙）などの塗工紙も使用できる。合成紙（ポリオレフィン系、ポリスチレン系などの合成紙）や、布なども使用することができる。

【0012】上記支持体の任意の組合せによる積層体も使用できるが、通常は紙が好ましい。なお、受像材料の支持体として、紙等の多孔性の材料を用いる場合には、特開昭62-209530号公報記載の受像材料のように一定の平滑度を有していることが好ましい。また、透明な支持体を用いた受像材料については、特開昭62-209531号公報に記載がある。

【0013】次に、受像層について説明する。受像材料の受像層は、白色顔料、バインダー、およびその他の添加剤より構成され白色顔料自身あるいは白色顔料の粒子間の空隙により重合性化合物の受容性が増す。本発明の受像層に用いる白色顔料は、従来公知の白色顔料のいずれもが使用可能である。本発明の受像材料には、少なくとも脂肪酸ないしはロジン酸により表面処理が施された白色顔料を使用する。具体的な白色顔料の例として、

【0014】無機の白色顔料として例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、等の酸化物、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、水酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、そのほか、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫酸亜鉛、各種クレー、タルク、カオリソ、ゼオライト、酸性白土、活性白土、ガラス等が挙げられる。有機の白色顔料として、ポリエチレン、ポリスチレン、ベンゾグアナミン樹脂、尿素-ホルマリン樹脂、メラミン-ホルマリン樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられる。これらの白色顔料は単独でまたは併用して用いても良いが、重合性化合物に対する吸油量の高いものが好ましい。

【0015】これら白色顔料の表面処理に使用することができる脂肪酸ないしはロジン酸については、従来公知のものを利用することができる。脂肪酸としては、炭素数6～18の範囲の飽和ないし、不飽和の有機酸が好ましく、アルカリ金属ないしアルカリ土類金属の塩の形で使用するのが好ましい。ロジン酸は、一般に、紙のサイズに使用されるような、ロジンを酸化したものであり、普通ロジン酸ソーダが好ましく用いられる。なお、ロジンについては、下記の文献中に構成する化合物等の記載がある。

【0016】「製紙工学」村井・中西共著（工学図書、1972年刊）P. 228～231表面処理をする方法については、従来公知の方法、例えば①コーティング法、②トポケミカルな方法、③メカノケミカル反応法、④マイクロカプセル化法、⑤高エネルギー利用法、⑥界面沈澱法等があるが詳細については、「粉体の表面改質技術資料集」（ソフト技研出版部編（1982年刊））「第29回顔料入門講座テキスト」P. 17～20（1987年刊）（色材協会、日本顔料技術協会編）「塗料の流動と顔料分散」（T.C.PATTON著、共立出版）等の公

知の文献に記載がある。

【0017】脂肪酸ないしはロジン酸は、白色顔料の乾燥重量に対し、5重量%から0.1重量%好ましくは2重量%から0.5重量%の量で使用される。表面処理をした白色顔料は単独で使用しても、併用してもかまわない。また、全く表面処理していない白色顔料と併用してもよく、この場合には、白色顔料の全使用量に対し、表面処理した白色顔料の割合が重量比で50%～100%であることが好ましく、70%～100%であることがさらに好ましい。

【0018】また、本発明の受像層に用いるバインダーとしては、水溶性ポリマー、ポリマーラテックス、有機溶剤に可溶なポリマーなどが使用できる。水溶性ポリマーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、ゼラチン、フタル化ゼラチン、カゼイン、卵白アルブミン等の蛋白質、デキストリン、エーテル化デンプン等のデンプン類、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルビロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール、ポリスチレンスルホン酸等の合成高分子、その他、ローカストビーンガム、ブルラン、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等が挙げられる。

【0019】ポリマーラテックスとして、例えば、ステレン-ブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレート・ブタジエン共重合体ラテックス、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルの重合体または、共重合体ラテックス、エチレン・酢酸ビニル共重合体ラテックス等が挙げられる。有機溶剤に可溶なポリマーとして、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂等が挙げられる。

【0020】上記バインダーの使用法としては、二種以上を使用することができ、さらに、二種のバインダーが相分離を起こすような割合で併用することもできる。このような使用法の例としては、特開平1-154789号公報に記述がある。白色顔料の平均粒子サイズは0.1～20μ、好ましくは0.1～10μであり、塗布量は0.1g～60g、好ましくは0.5g～30gの範囲である。白色顔料とバインダーの重量比は、顔料1に対しバインダー0.01～0.4の範囲が好ましく、0.03～0.3の範囲がさらに好ましい。

【0021】受像層には、バインダー、白色顔料以外にも、以下に述べるようなさまざまな添加剤を含ませることができる。例えば、発色剤と顔色剤よりなる発色システムを用いる場合には、受像層に顔色剤を含ませることができる。顔色剤の代表的なものとしては、フェノール類、有機酸またはその塩、もくしほエステル等があるが、色画像形成物質としてロイコ色素を用いた場合に

は、サリチル酸の誘導体の亜鉛塩が好ましく、中でも、3,5-ジ-α-ジメチルベンジルサリチル酸亜鉛が好ましい。上記顔色剤は受像層に、0.1乃至50g/m<sup>2</sup>の範囲の塗布量で含まれていることが好ましい。更に好ましくは、0.5乃至20g/m<sup>2</sup>の範囲である。

【0022】受像層に熱可塑性化合物を含ませてもよい。受像層に熱可塑性化合物を含ませる場合は、受像層そのものを熱可塑性化合物微粒子の凝集体として構成することが好ましい。上記のような構成の受像層は、転写画像の形成が容易であり、かつ画像形成後、加熱することにより光沢のある画像が得られるという利点を有する。上記熱可塑性化合物については特に制限はなく、公知の可塑性樹脂（プラスチック）およびワックス等から任意に選択して用いることができる。ただし、熱可塑樹脂のガラス転移点およびワックスの融点は、200℃以下であることが好ましい。上記のような熱可塑性化合物微粒子を含む受像層を有する受像材料については、特開昭62-280071号、同62-280739号公報に記載がある。

【0023】受像層には、光重合開始剤または熱重合開始剤を含ませておいてもよい。受像材料を用いる画像形成において、色画像形成物質は、未重合の重合性化合物と共に転写される。このため、未重合の重合性化合物の硬化処理（定着処理）の円滑な進行を目的として、受像層に光重合開始剤または熱重合開始剤を添加することができる。なお、光重合開始剤を含む受像層を有する受像材料については特開昭62-161149号公報に、熱重合開始剤を含む受像層を有する受像材料については特開昭62-210444号公報にそれぞれ記載がある。

【0024】次に、本発明の画像形成方法に使用することができる感光材料について述べる。感光材料は、支持体上に、少くとも重合性化合物および顔料を内包したマイクロカプセルを有している。以下に述べる、本発明の画像形成方法に使用する場合には、重合性化合物を画像状に重合させるため、一般にこの感光材料には支持体上に、少くともハロゲン化銀、還元剤、顔料および重合性化合物を内包したマイクロカプセルを有する第一の態様のもの、および支持体上に、少くとも光重合開始剤、顔料および重合性化合物を内包したマイクロカプセルを有する第二の態様のものが含まれる。ただし、この二種類の態様に限らず、特開昭62-176893号公報中に記載の熱重合開始剤、重合性化合物および顔料を内包したマイクロカプセルを有する画像記録材料等も使用することができる。

【0025】なお、以下の説明では、第一の態様および第二の態様のものを取り上げた。これらは、画像情報を光で書き込むため、マイクロカプセルを有する層を「感光層」と表現する。まず第一の態様の感光材料の主な成分である、ハロゲン化銀、還元剤、顔料および重合性化合物について順次説明する。

【0026】本発明の感光材料には、ハロゲン化銀として、塩化銀、臭化銀、沃化銀あるいは塩臭化銀、塩沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれの粒子も用いることができる。

【0027】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十二面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶系を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

【0028】ハロゲン化銀の粒径は、約0.01ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が約10ミクロンに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でもまた米国特許第3,574,628号、同3,655,394号および英国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤でもよい。

【0029】また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻248~257頁(1970年)；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号および英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。\*

添加剤種類	RD 17643
化学増感剤	23頁
感度上昇剤	
分光増感剤	23~24頁
強色増感剤	
かぶり防止剤	24~25頁

#### および安定剤

【0035】なお、上記ハロゲン化銀粒子としては、特開昭63-68830号公報記載の感光材料のように、比較的低カブリ値のハロゲン化銀粒子を用いることが好ましい。

【0036】ハロゲン化銀をマイクロカプセル中に均一に含ませるために、重合性化合物には、親水性のくり返し単位と疎水性のくり返し単位よりなるコポリマーを溶解させておくことが好ましい。その詳細については、特開昭62-209450号、同63-287844号および特開平2-216151号公報に記載がある。

【0037】本発明の感光材料に使用することができる還元剤は、ハロゲン化銀を還元する機能および／または重合性化合物の重合を促進（または抑制）する機能を有する。上記機能を有する還元剤としては、様々な種類の物質がある。上記還元剤には、ハイドロキノン類、カテコール類、p-アミノフェノール類、p-フェニレンジアミン類、3-ピラゾリドン類、3-アミノピラゾール類、4-アミノ-5-ピラゾロン類、5-アミノウラシル類、4,5-ジヒドロキシ-6-アミノピリミジン

\* 【0030】結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしてもよい。また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また、ハロゲン組成、晶癖、粒子サイズ等が異なった二種以上のハロゲン化銀粒子を併用することもできる。

【0031】本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (R D) No. 17643 (1978年12月)、22~23頁、“I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)”、および同No. 18716 (1979年11月)、648頁、などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0032】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャー No. 17643 および同 No. 18716 に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0033】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

#### 【0034】

添加剤種類	RD 17643	RD 18716
化学増感剤	23頁	648頁右欄
感度上昇剤		同上
分光増感剤	23~24頁	648頁右欄~
強色増感剤		649頁右欄
かぶり防止剤	24~25頁	649頁右欄~

類、レダクトン類、アミノレダクトン類、o-またはp-スルホンアミドフェノール類、o-またはp-スルホンアミドナフトール類、2,4-ジスルホンアミドフェノール類、2,4-ジスルホンアミドナフトール類、o-またはp-アシルアミノフェノール類、2-スルホンアミドインダノン類、4-スルホンアミド-5-ピラゾロン類、3-スルホンアミドインドール類、スルホンアミドピラゾロベンズイミダゾール類、スルホンアミドピラゾロトリアゾール類、α-スルホンアミドケトン類、ヒドラジン類等がある。

【0038】なお、上記機能を有する各種還元剤については、特開昭61-183640号、同61-188535号、同61-228441号の各公報、および、特開昭62-70836号、同62-86354号、同62-86355号、同62-206540号、同62-264041号、同62-109437号、同63-254442号、特開平1-267536号、同2-141756号、同2-141757号、同2-207254号、同2-262662号、同2-269352号、同2-267559号等の公報に記載されている。（現

9

像薬またはヒドラジン誘導体として記載のものを含む)  
 また上記還元剤については、T. James著 "The Theory of the Photographic Process" 第4版、291~334頁(1977年)リサーチ・ディスクロージャー誌 Vol. 170, 1978年6月の第17029号(9~15頁)、および同誌 Vol. 176, 1978年12月の第17643号(22~31頁)にも記載がある。また、特開昭62-210446号公報記載の感光材料のように、還元剤に代えて加熱条件下あるいは塩基との接触状態等において還元剤を放出することができる還元剤前駆体を用いてもよい。本明細書における感光材料にも、上記各公報、明細書および文献記載の還元剤および還元剤前駆体が有効に使用できる。よって、本明細書における「還元剤」には、上記各公報明細書および文献記載の還元剤および還元剤前駆体が含まれる。

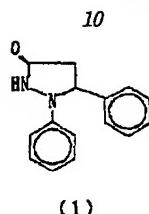
【0039】又これらの還元剤のうち、酸と塩を形成する塩基性を有するものは適当な酸との塩の形で使用することもできる。

【0040】これらの還元剤は、単独で用いてもよいが、上記各明細書にも記載されているように、二種以上の還元剤を混合して使用してもよい。二種以上の還元剤を併用する場合における、還元剤の相互作用としては、第一に、いわゆる超加成性によってハロゲン化銀(および/または有機銀塩)の還元を促進すること、第二に、ハロゲン化銀(および/または有機銀塩)の還元によって生成した第一の還元剤の酸化体が共存する他の還元剤との酸化還元反応を経由して重合性化合物の重合を引き起こすこと(または重合を抑制すること)等が考えられる。ただし、実際の使用時においては、上記のような反応は同時に起こり得るものであるため、いずれの作用であるかを特定することは困難である。上記還元剤の具体的な例を以下に示す。

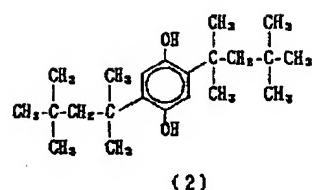
【0041】

【化1】

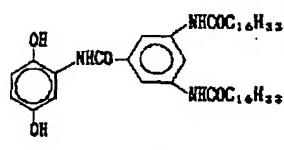
10



(1)



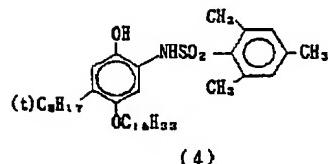
(2)



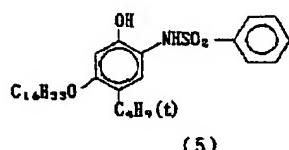
(3)

【0042】

【化2】

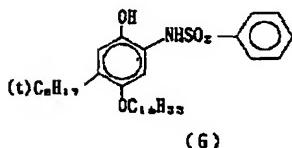


(4)



(5)

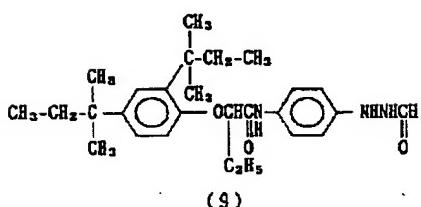
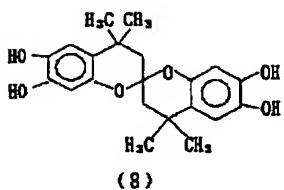
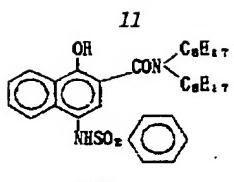
40



(6)

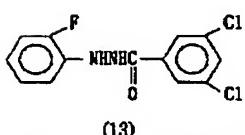
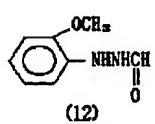
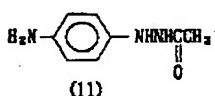
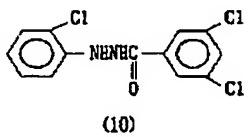
【0043】

【化3】



【0044】

【化4】



【0045】還元剤の添加量は巾広く変えることが出来るが一般に銀塩に対して0.1~1500モル%、好ましくは10~300モル%である。

(7) 12

【0046】顔料としては、市販のものその他、各種文献等に記載されている公知のものが利用できる。文献に関しては、カラーインデックス（C.I.）便覧、「最新顔料便覧」日本顔料技術協会編（1977年刊）、「最新顔料応用技術」CMC出版（1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）等がある。顔料の種類としては、色別にみると白色顔料、黒色顔料、黄色顔料、橙色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、重合体結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーク顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料等が使用できる。

【0047】本発明に使用できる顔料は、上述の裸の顔料のままでもよいし、表面処理をほどこされた顔料でもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられ、次の文献等に記載されている。

金属石けんの性質と応用（幸書房）

印刷インキ技術（CMC出版、1984）

最新顔料応用技術（CMC出版、1986）

【0048】本発明に使用できる顔料の粒径は、重合性化合物中に分散後で、0.01μ~10μ範囲であることが好ましく、0.05~1μ範囲であることが、更に好ましい。顔料は、後で述べる重合性化合物100重量部に対して5~120重量部の割合で用いることが好ましく、10~60重量部の割合で用いることが更に好ましい。

【0049】重合性化合物中へ、顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等があげられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986）に記載がある。

【0050】重合性化合物は、特に制限はなく公知の重合性化合物を使用することができる。また、感光材料は重合性化合物の重合硬化により顔料の不動化を図るものであるから、重合性化合物は分子中に複数の重合性官能基を有する架橋性化合物であることが好ましい。

【0051】なお、感光材料に用いることができる重合性化合物については、前述および後述する一連の感光材料に関する出願明細書中に記載がある。感光材料に使用

される重合性化合物は、一般に付加重合性または閉環重合性を有する化合物である。付加重合性を有する化合物としてはエチレン性不飽和基を有する化合物、閉環重合性を有する化合物としてはエポキシ基を有する化合物等があるが、エチレン性不飽和基を有する化合物が特に好みしい。

【0052】感光材料に使用することができるエチレン性不飽和基を有する化合物には、アクリル酸およびその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸およびその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリルエーテル類、アリルエステル類およびそれらの誘導体等がある。

【0053】感光材料に使用することができる重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステル類に関し、n-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、トリシクロデカニルオキシアクリレート、ノニルフェニルオキシエチルアクリレート、1,3-ジオキソランアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート。

【0054】トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトルテトラアクリレート、ジペンタエリスリトルペンタアクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサアクリレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールAのジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1,3-ジオキサンジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5,5-ジヒドロキシメチル-1,3-ジオキサントリアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物のトリアクリレート、ヒドロキシポリエーテルのポリアクリレート、ポリエステルアクリレートおよびポリウレタンアクリレート等を挙げることができる。

【0055】また他の具体例としては、メタクリル酸エステル類に関し、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ネオベンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトルトリメタクリレート、ペンタエリスリトルテトラメタクリレートおよびポリオキシアルキレン化ビスフェノールAのジメタクリレート等を挙げることができる。

【0056】上記重合性化合物は、単独で使用しても二種以上を併用してもよい。二種以上の重合性化合物を併

用した感光材料については、特開昭62-210445号公報に記載がある。なお、感光材料の使用方法として、加熱処理をする場合には加熱時に揮発しにくい高沸点（例えば沸点が80℃以上）の化合物を使用することが好ましい。第一の態様の感光材料において、重合性化合物はハロゲン化銀1重量部に対して、5から12万重量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは、12から12000重量部である。また、顔料は、重合性化合物100重量部に対して5から120重量部の範囲で使用することが好ましく、10から60重量部の範囲で使用することがさらに好ましい。

【0057】次に、第一の態様の感光材料に任意に使用することのできる成分である、有機銀塩、ラジカル発生剤、塩基、塩基ブレーカー、熱溶剤、酸素の除去機能を有する化合物について順次説明する。本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として使用することができる。このような有機金属塩の中、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。

【0058】上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4,500,626号第52～53欄等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物である。また特開昭60-113235号公報記載のフェニルプロピオール酸銀などのアルキニル基を有するカルボン酸の銀塩や、特開昭61-249044号、同64-57256号の各公報記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は2種以上を併用してもよい。以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり、0.01から10モル、好ましくは0.01から10モル、好ましくは0.01から1モルの範囲でハロゲン化銀と併用することができる。

【0059】感光層には、前述した還元剤の重合促進（または重合抑制）反応に関与するラジカル発生剤を添加してもよい。上記ラジカル発生剤として、トリアゼン銀を用いた感光材料については特開昭62-195639号公報に、ジアゾート銀を用いた感光材料については特開昭62-195640号公報に、アゾ化合物を用いた感光材料については特開昭62-195641号公報に、それぞれ記載がある。本発明の感光材料には、更に、画像形成促進剤として塩基または塩基ブレーカーを含ませることができる。

【0060】本発明の感光材料に使用できる塩基および塩基ブレーカーとしては、無機の塩基および有機の塩基、またはそれらの塩基ブレーカー（脱炭酸型、熱分解型、反応型および錯塩形成型など）が使用できる。

【0061】好ましい塩基ブレーカーとしては、特開昭59-180549号、同59-180537号、同59-195237号、同61-32844号、同61-36743号、同61-51140号、同61-52638号、同61-52639号、同61-53631号、同61-53634号、同61-53635号、同

15

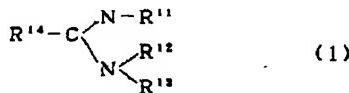
61-53636号、同61-53637号、同61-53638号、同61-53639号、同61-53640号、同61-55644号、同61-55645号、同61-55646号、同61-84640号、同61-107240号、同61-219950号、同61-251840号、同61-252544号、同61-313431号、同63-316740号、同64-68746号および特願昭62-209138号各公報に記載されている加熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、また、特開昭59-157637号、同59-166943号、同63-96159号各公報記載の加熱により塩基を脱離する化合物が挙げられる。

【0062】本発明の塩基プレカーサーとしては、50℃ないし200℃で塩基を放出する事が好ましく、80℃ないし180℃で放出する事がさらに好ましい。本発明においては、熱現象反応を更に迅速に進行させるため、塩基プレカーサーをマイクロカプセル中に収容せることが好ましい。その場合、25℃での水および重合性化合物に対する溶解度が1%以下の次のようなカルボン酸と有機塩基の塩からなる塩基プレカーサーが好ましい。

【0063】(a) 塩基プレカーサーがカルボン酸と有機塩基との塩からなり、該有機塩基が、下記式(1)で表わされるアミンから水素原子一個または二個除いた原子団に相当する部分構造を二乃至四個、および該部分構造の構造基からなる二酸乃至四酸塩基である。

【0064】

【化5】



10

20

30

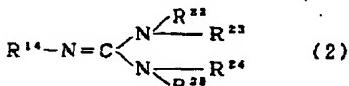
16

「から選ばれる任意の二個の基は互いに結合して五員または六員の含窒素複素環を形成していてもよい」

【0066】(b) 塩基プレカーサーがカルボン酸と有機塩基との塩からなり、該有機塩基が、下記式(2)で表わされるグアニジンから水素原子一個または二個除いた原子団に相当する部分構造を二乃至四個、および該部分構造の連結基からなる二酸乃至四酸塩基である。

【0067】

【化6】



【0068】(上記式(2)において、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>およびR<sup>25</sup>は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基および複素環残基からなる群より選ばれる一価の基を表わし(各基は一個以上の置換基を有していてもよい)、そして、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>およびR<sup>25</sup>から選ばれる任意の二個の基は互いに結合して五員または六員の含窒素複素環を形成していてもよい)なお、上記(a)および(b)の塩基プレカーサーについては、それぞれ特開昭63-31670号、及び同64-68746号公報に詳細に記載されている。以下にこれらの塩基プレカーサーの具体例を示すが、これに限るものではない。

【0069】

【化7】

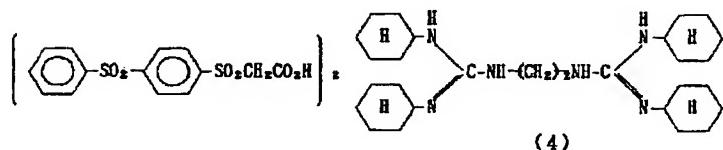
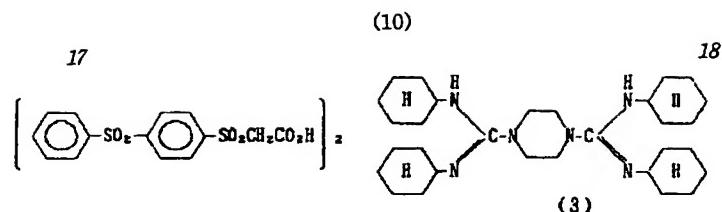


【0065】(上記式(1)において、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基および複素環残基からなる群より選ばれる一価の基を表わし(各基は一個以上の置換基を有していてもよい)、そして、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR

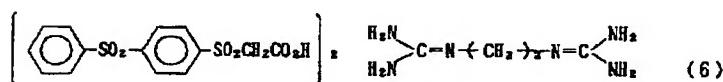
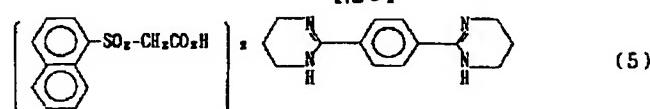
(CN<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>-Ph-SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>n</sub>  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{N}}$  C=N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N=C \text{NH}\_2 \quad (2)

【0070】

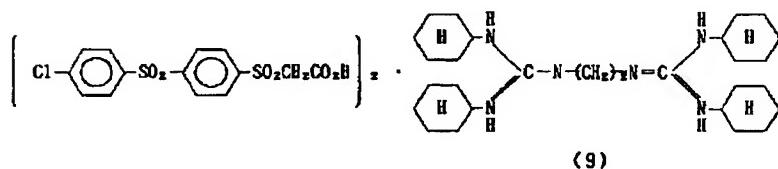
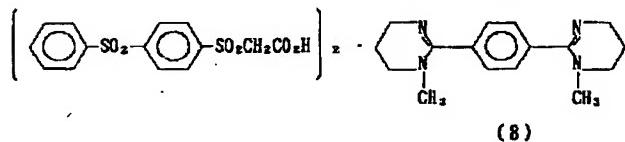
【化8】



【0071】



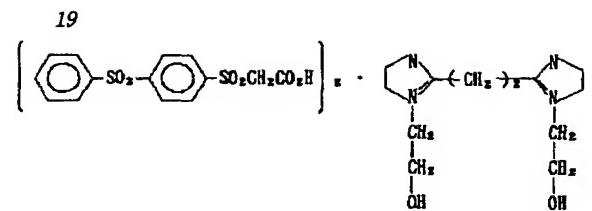
【0072】



【0073】

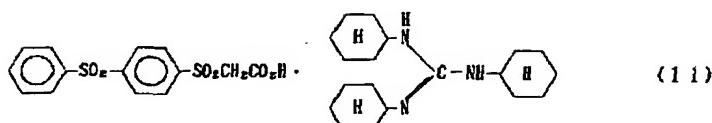
【化 11】

(11)

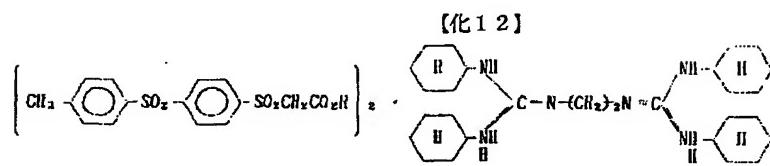


20

(10)



【0074】



(12)

【0075】本発明において塩基プレカーサーをマイクロカプセルに収容させる場合は、塩基プレカーサーを重合性化合物中に直接固体分散させた感光性組成物を用いてもよいが（特開昭64-32251号、特開平1-263641号各公報記載）、塩基プレカーサーを水中に分散させた状態で重合性化合物中に乳化させた感光性組成物を用いることが特に好ましい。（特開昭63-218964号、特願平1-182245号、特願平1-160148号各公報および明細書記載）ここで、塩基プレカーサーの水への分散に際しては、非イオン性あるいは、両性の水溶性ポリマーを使用することが好ましい。

【0076】非イオン性の水溶性ポリマーの例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリメチルビニルエーテル、ポリアクリロイルモルホリン、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレートーコーアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース及びメチルセルロースなどを挙げることができる。また、両性の水溶性ポリマーとしては、ゼラチンを挙げができる。

【0077】上記の水溶性ポリマーは、塩基プレカーサーに対して0.1～100重量%の割合で含まれていることが好ましく、1～50重量%の割合で含まれていることがさらに好ましい。また、塩基プレカーサーは分散液に対して5～60重量%含まれていることが好ましく、10～50重量%で含まれていることがさらに好ましい。また、塩基プレカーサーは重合性化合物に対して2～50重量%の割合で含まれていることが好ましく、5～30重量%の割合で含まれていることがさらに好ましい。

【0078】また、塩基プレカーサーの重合性化合物に

20 対する溶解度を低下させるため、重合性化合物中に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、安息香酸アミド、シクロヘキシルウレア、オクチルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、ステアロアミド等の重合性化合物に溶解し、かつ-OH、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、-CONH<sub>2</sub>、-NHCONH<sub>2</sub>などの親水性基を有する化合物を添加する事もできる。

【0079】本発明においては種々のカブリ防止剤または写真安定剤を使用することができる。その例としては、RD17643（1978年）24～25頁に記載のアゾール類やアザインデン類、特開昭59-168442号記載の窒素を含むカルボン酸類およびリン酸類、あるいは特開昭59-111636号公報記載のメルカブト化合物およびその金属塩、特開昭62-87959号公報に記載されているアセチレン化合物類などが用いられる。

【0080】感光材料には現像時の処理温度および処理時間に対し、常に一定の画像を得る目的で種々の現像停止剤を用いることができる。ここでいう現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸プレカーサー、加熱により共存する塩基を置換反応を起す親電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、メルカブト化合物およびその前駆体等が挙げられる。更に詳しくは特開昭62-253159号(31)～(32)頁、特願平1-72479号、同1-3471号公報等に記載されている。熱溶剤としては、還元剤の溶媒となり得る化合物、高誘電率の物質で銀塩の物理的現像を促進することが知られている化合物等が有用である。有用な熱溶剤としては、米

国特許第3347675号明細書記載のポリエチレングリコール類、ポリエチレンオキサイドのオレイン酸エステル等の誘導体、みつろう、モノステアリン、 $-SO_2-$ および/または $-CO-$ 基を有する高誘電率の化合物、米国特許第3667959号明細書記載の極性物質、リサーチ・ディスクロージャー誌1976年12月号26~28頁記載の1,10-デカンジオール、アニス酸メチル、スペリン酸ビフェニル等が好ましく用いられる。なお、熱溶剤を用いた感光材料については、特開昭62-86355号公報に記載がある。

【0081】酸素の除去機能を有する化合物は、現像時における酸素の影響（酸素は、重合禁止作用を有している）を排除する目的で用いることができる。酸素の除去機能を有する化合物の例としては、2以上のメルカブト基を有する化合物を挙げることができる。なお、2以上のメルカブト基を有する化合物を用いた感光材料については、特開昭62-209443号公報に記載がある。また、マイクロカプセルの外殻の感光層中に酸素しや断効果のある液体を付与して現像してもよい。液体の具体例としては水が挙げられる。

【0082】感光材料に用いることができる熱重合開始剤は、一般に加熱下で熱分解して重合開始種（特にラジカル）を生じる化合物であり、通常ラジカル重合の開始剤として用いられているものである。熱重合開始剤については、高分子学会高分子実験学編集委員会編「付加重合・開環重合」1983年、共立出版）の第6頁～第18頁等に記載されている。

【0083】熱重合開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニルトリル）、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、ジ-t-ブチルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、t-ブチルヒドロバーオキサイド、クメンヒドロバーオキサイド等の有機過酸化物、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム等を挙げることができる。

【0084】熱重合開始剤は重合性化合物に対して0.1から120重量%の範囲で使用することが好ましく、1から10重量%の範囲で使用することがより好ましい。なお、ハロゲン化銀の潜像が形成されない部分の重合性化合物を重合させる系においては、感光層中に熱重合開始剤を添加することが好ましい。また、熱重合開始剤を用いた感光材料については特開昭62-70836号公報に記載がある。

【0085】第一の態様の感光材料の感光層には、前述した熱重合開始剤と同様、ハロゲン化銀の潜像が形成されていない部分の重合性化合物を重合させる系に用いる他、画像転写後の未重合の重合性化合物の重合化処理を

目的として、後述する第二の態様の感光材料の説明で述べるような光重合開始剤を加えてよい。光重合開始剤を用いた感光材料については、特開昭62-161149号公報に記載がある。また、水放出剤を使用してもよい。次に、第二の態様の感光材料の主な成分である、光重合開始剤、顔料および重合性化合物について、順次説明する。

【0086】好ましい光重合開始剤の例としては、 $\alpha$ -アルコキシフェニルケトン類、多環式キノン類、ベンゾフェノン類および置換ベンゾフェノン類、キサントン類、チオキサントン類、ハロゲン化化合物類（例、クロロスルホニルおよびクロロメチル他各芳香族化合物類、クロロスルホニルおよびクロロメチル複素環式化合物類、クロロスルホニルおよびクロロメチルベンゾフェノン類、およびクロロフルオレノン類）、

【0087】ハロアルカン類、 $\alpha$ -ハロー- $\alpha$ -フェニルアセトフェノン類、光還元性染料-還元性レドックスカップル類、ハロゲン化パラフィン類（例、臭化または塩化パラフィン）、ベンゾイルアルキルエーテル類、およびロフインダイマー-メルカブト化合物カップル、および特開昭62-143044号公報に記載された有機力チオン性化合物の有機硼素化合物アニオン塩等を挙げることができる。

【0088】好ましい光重合開始剤の具体例としては、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、9,10-アントラキノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、キサントン、クロロキサントン、チオキサントン、クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、クロロスルホニルチオキサントン、クロロスルホニルアントラキノン、クロロメチルアントラセン、クロロメチルベンゾチアゾール、クロロスルホニルベンゾキサゾール、クロロメチルキノリン、クロロメチルベンゾフェノン、クロロスルホニルベンゾフェノン、フルオレノン、四臭化炭素、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2,2'-ビス（o-クロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビミダゾールと2-メルカブト-5-メチルチオ-1,3,4-チアジアゾールの組合せ等を挙げることができる。

【0089】光重合開始剤は、以上述べたような化合物を単独で使用してもよいし、数種を組合せて使用してもよい。本発明の感光材料において、上記光重合開始剤は、使用する重合性化合物に対して0.5から30重量%の範囲で使用することが好ましい。より好ましい使用範囲は、2から20重量%である。第二の態様の感光材料に用いることができる、顔料および重合性化合物は、前述した第一の態様の場合と同様である。次に第二の態様の感光材料に任意に使用することのできる成分である、増感剤について説明する。

【0090】好ましい増感剤は、前述した光重合開始剤

または光重合開始系と併用した場合に感度上昇をもたらすものであり、その例としては、分子内に活性水素を持つ化合物が挙げられる。その具体例としては、N-フェニルグリシン、トリメチルバルビツール酸、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、および下記一般式(I)または(II)で表わされる化合物を挙げることができる。一般式(I)

【0091】

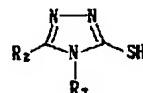
【化13】



【0092】式中、R<sub>1</sub>はアルキル基、アルキルチオ基またはメルカプト基を表わす。一般式(II)

【0093】

【化14】



【0094】式中、R<sub>2</sub>は水素原子またはアルキル基を表わし、R<sub>3</sub>はアルキル基またはアリール基を表わす。

【0095】本発明の画像形成方法において、上記増感剤は、使用する重合性化合物に対して0.5から100重量%の範囲で使用することが好ましい。より好ましい範囲は2から80重量%である。

【0096】以下、第一の態様および第二の態様の、感光材料について、共通の事項を説明する。第一の態様の感光材料における主な成分である、光重合開始剤、顔料、および重合性化合物または第二の態様における主な成分であるハロゲン化銀、還元剤、顔料および重合性化合物は、マイクロカプセル化された状態で使用される。感光材料はこのマイクロカプセルを含む感光層と支持体とで構成され、前述した、あるいは後述する「任意に使用することのできる成分」は、感光層内の、マイクロカプセル内に存在しても良いし、マイクロカプセル外の感光層中に存在していても良い。以下、マイクロカプセル、任意に使用することのできる成分、および支持体について順次説明する。

【0097】マイクロカプセルについては、特に制限なく様々な公知技術を適用することができる。例としては、米国特許第2800457号および同第2800458号各明細書記載の親水性壁形成材料のコアセルベーションを利用した方法；米国特許第3287154号および英国特許第990443号各明細書、および特公昭38-19574号、同42-446号および同42-771号各公報記載の界面重合法；米国特許第3418250号および同第3660304号各明細書記載のポリマーの析出による方法；米国特許第3796669号明細書記載のイソシアネート-ポリオール壁材料を用い

る方法；

【0098】米国特許第3914511号明細書記載のイソシアネート壁材料を用いる方法；米国特許第4001140号、同第4087376号および同第4089802号各明細書記載の尿素-ホルムアルデヒド系あるいは尿素ホルムアルデヒド-レジルシノール系壁形成材料を用いる方法；米国特許第4025455号明細書記載のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法；特公昭36-9168号および特開昭51-9079号各公報記載のモノマーの重合によるin situ法；英國特許第927807号および同第965074号各明細書記載の重合分散冷却法；

【0099】米国特許第3111407号および英國特許第930422号各明細書記載のスプレードライング法等を挙げることができる。重合性化合物の油滴をマイクロカプセル化する方法は以上に限定されるものではないが、芯物質を乳化した後、マイクロカプセル壁として高分子膜を形成する方法が特に好ましい。なお、ポリアミド樹脂および/またはポリエステル樹脂からなる外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209437号公報に、ポリウレア樹脂および/またはポリウレタン樹脂からなる外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209438号公報に、

【0100】アミノ・アルデヒド樹脂からなる外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209439号公報に、ゼラチン製の外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209440号公報に、エポキシ樹脂からなる外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209441号公報に、ポリアミド樹脂とポリウレア樹脂を含む複合樹脂外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209447号公報に、ポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂を含む複合樹脂外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209442号公報にそれぞれ記載がある。

【0101】また、特願平2-216151号公報には特に壁の緻密性に優れたカプセルを得るために、スルフィン酸基を有する水溶性ポリマーとエチレン性不飽和基を有する重合性化合物との反応生成物からなる膜の周囲にメラミン・ホルムアルデヒド樹脂等の高分子化合物の重合体壁を設けたマイクロカプセルが開示されており、本発明には好ましい。なお、特開昭63-32535号公報記載の感光材料のように、残留アルデヒド量を一定値以下とすることが好ましい。

【0102】本発明の方法により形成されたマイクロカプセルの平均粒子径は、5乃至25μmであることが好ましい。マイクロカプセルの粒子径の分布は、特開昭6

3-5334号公報記載の感光材料のように、一定値以上に均一に分布していることが好ましい。また、マイクロカプセルの膜厚は、特開昭63-81336号公報記載の感光材料のように、粒子径に対して一定の値の範囲内にあることが好ましい。

【0103】なお、マイクロカプセルにハロゲン化銀を収容する場合は、前述したハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズをマイクロカプセルの平均サイズの5分の1以下とすることが好ましく、10分の1以下とすることがさらに好ましい。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズをマイクロカプセルの平均サイズの5分の1以下とすることによって、均一でなめらかな画像を得ることができる。

【0104】マイクロカプセルにハロゲン化銀を収容する場合は、マイクロカプセルの外殻を構成する壁材中にハロゲン化銀を存在させることが好ましい。マイクロカプセルの壁材中にハロゲン化銀を含む感光材料については特開昭62-169147号公報に記載がある。

【0105】本発明の感光性マイクロカプセルの製造において、少くともハロゲン化銀、還元剤、色画像形成物質、および重合性化合物を含む油性液体を水性媒体中に分散させる際、水性媒体中には、非イオン性の水溶性ポリマーおよびアニオン性の水溶性ポリマーが含まれていることが好ましい。この場合、重合性化合物を含む油性液体は、水性媒体に対して、10~120重量%が好ましく、20~90重量%がさらに好ましい。

【0106】非イオン性の水溶性ポリマーの例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ポリアクリルアミド、ポリメチルビニルエーテル、ポリアクリロイルモルホリン、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレートーコーアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びメチルセルロースなどを挙げることができる。

【0107】アニオン性の水溶性ポリマーの例としては、ポリスチレンスルフィン酸、スチレンスルフィン酸塩の共重合体、ポリスチレンスルホン酸塩、スチレンスルホン酸の共重合体、ポリビニル硫酸エステル塩、ポリビニルスルホン酸塩、無水マレイン酸・スチレン共重合体、無水マレイン酸・イソブチレン共重合体などを挙げることができる。この場合、アニオン性の水溶性ポリマーの水性媒体中の濃度は、0.01~5重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは、0.1~2重量%の範囲である。上記の場合、非イオン性の水溶性ポリマーと少量のスルフィン酸基を有する水溶性ポリマーを併用することが特に好ましい。

【0108】本発明の感光材料の支持体としては、前述した受像材料の支持体と同様のものが使用できるが特に第一の態様の場合、熱伝導性の良好な材料を用いることが好ましい。好ましい支持体はポリマーフィルムであり、50μ以下のポリマーフィルムである事が特に好ま

しい。

【0109】すなわち本発明の画像形成方法においては、少なくとも像様に露光する工程、加圧する工程、および第一の態様の場合には加熱する工程等の一連の工程が必要であり、感光材料は連続した帯状のものとして用いる事が効率上特に好ましい。したがって感光材料は連続した帯状のものとして搬送、加熱、加圧、および巻込み等の操作を受けるため、それに耐えるだけの力学特性、あるいは熱特性が必要になる。この観点からすると、支持体としては力学特性（引張り強度、弾性率、剛度等）からポリマーフィルムが好ましく、その中でも第一の態様の感光材料には熱伝導性の良い、厚さ50μ以下のものが特に好ましい。厚さが50μを越えるものは熱伝導性が悪く、熱現像時間を短くする事が難しい。また厚さが10μ以下のものは力学的強度の点で搬送性に問題がある。

【0110】さらに感光層を支持体に塗設するために、特開昭61-113058号公報記載の下塗り層をポリマーフィルム上に設ける、あるいはアルミニウム等の金属蒸着膜をポリマーフィルム上に設ける事が好ましい。したがって本発明の画像形成方法を実施する感光材料の支持体としては、50μ以下の厚みのポリマーフィルムで、アルミ蒸着膜を有するものが特に好ましい。以下に本発明の感光材料に用いる事のできる他の成分について説明する。

【0111】感光材料に用いることができるバインダーは、単独あるいは組合せて感光層に含有させることができる。このバインダーには主に親水性のものを用いることが好ましい。親水性バインダーとしては透明か半透明の親水性バインダーが代表的であり、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体、セルロース誘導体、デンプン、アラビアゴム等のような天然物質と、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、アクリルアミド重合体等の水溶性のポリビニル化合物のような合成重合物質を含む。他の合成重合物質には、ラテックスの形で、とくに写真材料の寸度安定性を増加させる分散状ビニル化合物がある。なお、バインダーを用いた感光材料については、特開昭61-69062号公報に記載がある。また、マイクロカプセルと共にバインダーを使用した感光材料については、特開昭62-209525号公報に記載がある。

【0112】感光材料に用いるスマッジ防止剤としては、常温で固体の粒子状物が好ましい。具体例としては、英國特許第1232347号明細書記載のんぶん粒子、米国特許第3625736号明細書等記載の重合体微粉末、英國特許第1235991号明細書等記載の発色剤を含まないマイクロカプセル粒子、米国特許第2711375号明細書記載のセルロース微粉末、タルク、カオリン、ペントナイト、ろう石、酸化亜鉛、酸化チタン、アルミノ等の無機物粒子等を挙げることができ

る。上記粒子の平均粒子サイズとしては、体積平均直径で3乃至50μmの範囲が好ましく、5乃至40μmの範囲がさらに好ましい。前述したように重合性化合物の油滴がマイクロカプセルの状態にある場合には、上記粒子はマイクロカプセルより大きい方が効果的である。感光材料には種々の画像形成促進剤を用いることができる。

【0113】画像形成促進剤には①塩基又は、塩基プレカーサーの移動の促進、②還元剤と銀塩との反応の促進、③重合による色素供与性物質の不動化の促進、などの機能が有り物理化学的な機能からは前記の塩基または塩基プレカーサー、求核性化合物、オイル、熱溶剤、界面活性剤、銀又は銀塩と相互作用をもつ化合物、酸素除去機能を有する化合物等に分類される。ただしこれらの物質群は一般に複合機能を有しており上記の促進効果のいくつかを合わせ持つのが普通である。これらの詳細については、米国特許4,678,739号第38~40欄、特開昭62-209443号等の公報および明細書中に記載がある。感光材料には塗布助剤、剥離性改良、スペリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は特開昭62-173463号、同62-183457号等に記載されている。

【0114】感光材料には帯電防止の目的で帯電防止剤を使用することができる。帯電防止剤としてリサーチ・ディスクロージャー誌、1978年11月の第17643号(27頁)等に記載されている。感光材料の感光層に、ハレーションまたはイラジエーションの防止を目的として、染料または顔料を添加してもよい。感光層に白色顔料を添加した感光材料について特開昭63-29748号公報に記載がある。

【0115】感光材料のマイクロカプセル中に加熱または光照射により脱色する性質を有する色素を含ませてもよい。上記加熱または光照射により脱色する性質を有する色素は、コンベンショナルな銀塩写真系におけるイエローフィルターに相当するものとして機能させることができる。上記のように加熱または光照射により脱色する性質を有する色素を用いた感光材料については、特開昭63-974940号公報に記載がある。

【0116】感光材料に重合性化合物の溶剤を用いる場合は、重合性化合物を含むマイクロカプセルとは別のマイクロカプセル内に封入して使用するが好ましい。なお、マイクロカプセルに封入された重合性化合物と混合性の有機溶媒を用いた感光材料については、特開昭62-209524号公報に記載がある。前述したハロゲン化銀粒子に水溶性ビニルポリマーを吸着させて用いてよい。上記のように水溶性ビニルポリマーを用いた感光材料については特開昭62-91652号公報に記載がある。

【0117】以上述べた以外に感光層中に含ませること

ができる任意の成分の例およびその使用態様についても、上述した一連の感光材料に関する出願明細書、およびリサーチ・ディスクロージャー誌 Vol. 170, 1978年6月の第17029号(9~15頁)に記載がある。感光材料に任意に設けることができる層としては、受像層、発熱体層、帯電防止層、カール防止層、はくり層、カバーシートまたは保護層、ハレーション防止層(着色層)等を挙げることができる。

【0118】なお、発熱体層を用いた感光材料については特開昭61-294434号公報に、カバーシートまたは保護層を設けた感光材料については特開昭62-210447号公報に、ハレーション防止層として着色層を設けた感光材料については特開昭63-101842号公報に、それぞれ記載されている。更に、他の補助層の例およびその使用態様についても、上述した一連の感光材料に関する出願明細書中に記載がある。

【0119】以下に、本発明に用いることのできる第一の態様の感光材料および第二の態様の感光材料を使用した画像形成方法について述べる。まず、第一の態様の感光材料を使用した場合から述べる。第一の態様の感光材料の場合には、像様に露光する工程、像様露光と同時にあるいは像様露光後、該感光材料を、感光層を塗設していない支持体の面から加熱する工程、および該感光材料の感光層を塗設した面と受像材料とを重ね合わせて加圧する工程等の一連の工程により画像形成する。

【0120】上記像様に露光する工程における露光方法としては、様々な露光手段を用いる事ができるが、一般に可視光を含む輻射線の画像様露光によりハロゲン化銀の潜像を得る。光源の種類や露光量は、ハロゲン化銀の感光波長(色素増感を施した場合は、増感した波長)や、感度に応じて選択することができる。

【0121】代表的な光源としては、低エネルギー輻射線源として、自然光、紫外線、可視光、赤外線、蛍光灯、タンクステンランプ、水銀灯、ハロゲンランプ、キセノンフラッシュランプ、レーザー光源(ガスレーザー、固体レーザー、化学レーザー、半導体レーザーなど)、発光ダイオード、プラズマ発光管、FOTなどを挙げることができる。特殊な場合には、高エネルギー線源であるX線、γ線、電子線などを用いることもできる。

【0122】本発明における感光材料は、特にフルカラーの感光材料の場合には、複数のスペクトル領域に感光性をもつマイクロカプセルより構成されているため対応する複数のスペクトル線により画像露光することが必要である。そのため上記光源は1種類でもよいし2種以上を組み合わせて用いてもよい。光源の選択に際しては、感光材料の感光波長に適した光源を選ぶことはもちろんであるが、画像情報が電気信号を経由するかどうか、システム全体の処理速度、コンパクトネス、消費電力などを考慮して選ぶことができる。

【0123】画像情報が電気信号を経由しない場合、例えば風景や人物などの直接撮影、原画の直接的な複写、リバーサルフィルム等のポジを通しての露光などの場合には、カメラ、プリンターや引伸機のようなプリント用の露光装置、複写機の露光装置などを利用することができます。この場合、二次元画像をいわゆる1ショットで同時に露光することもできるし、スリットなどを通して走査露光することもできる。原画に対して、引き伸ばしたり縮小することもできる。この場合の光源はレーザーのような単色の光源ではなくタンクステンランプ、蛍光灯のような光源を用いるか、複数の単色光源の組み合わせを用いるのが通常である。

【0124】画像情報を電気信号を経由して記録する場合には、画像露光装置としては、発光ダイオード、各種レーザーを熱現像カラー感光材料の感色性に合わせて組み合わせて用いてもよいし、画像表示装置として知られている各種デバイス（CRT、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、プラズマディスプレイなど）を用いることができる。この場合、画像情報は、ビデオカメラや電子スチルカメラから得られる画像信号、日本テレビジョン信号規格（NTSC）に代表されるテレビ信号、原画をスキャナーなどで多数の画素に分割して得た画像信号、磁気テープ、ディスク等の記録材料に蓄えられた画像信号が利用できる。

【0125】カラー画像の露光に際しては、LED、レーザー、蛍光管などを感材の感色性に合わせて組み合わせて用いるが、同じものを複数組み合わせ用いてもよいし、別種のものを組み合わせて用いてもよい。感光材料の感色性は写真分野ではR（赤）、G（緑）、B（青）感光性が通常であるが、近年はUV、IRなどの組み合わせて用いること多く、光源の利用範囲が広がってきていている。たとえば感光材料の感色性が（G、R、IR）であったり、（R、IR（短波）、IR（長波））、（UV（短波）、UV（中波）、UV（長波））、（UV、B、G）などのスペクトル領域が利用される。光源もLED2色とレーザーの組み合わせなど別種のものを組み合わせてもよい。上記発光管あるいは素子は1色毎に単管あるいは素子を用いて走査露光してもよいし、露光速度を速めるためにアレイになったものを用いてもよい。利用できるアレイとしては、LEDアレイ、液晶シャッターアレイ、磁気光学素子シャッターアレイなどが挙げられる。

【0126】先に記した画像表示装置としては、CRTのようにカラー表示のものとモノクロ表示のものがあるが、モノクロ表示のものをフィルターを組み合わせて数回の露光を行う方式を採用してもよい。既存の2次元の画像表示装置は、FOTのように1次元化して利用してもよいし1画面を数個に分割して走査と組み合わせて利用してもよい。

【0127】上記の像様に露光する工程によって、マイクロカプセルに収容されたハロゲン化銀に潜像が得られる。本発明の画像形成方法においては、像様露光と同時に、あるいは像様露光後、該感光材料を熱現像するために、加熱する工程が含まれる。好ましくは感光材料の感光層が塗設されていない支持体の面から加熱する事で熱現像が行なわれる。

【0128】この加熱手段としては、特開昭61-294434号公報記載の感光材料のように、感光材料の感光層が塗設されていない支持体上の面に発熱体層を設けて加熱してもよい。さらに特開昭61-147244号公報記載のように熱板、アイロン、熱ローラーを用いたり、特開昭62-144166号公報記載のように、熱ローラーとベルトの間に感光材料をはさんで加熱する方法を用いてもよい。

【0129】すなわち該感光材料を、感光材料の面積以上の表面積を有する発熱体と接触させて、全面を同時に加熱しても良いし、より小さな表面積の発熱体（熱板、熱ローラー、熱ドラムなど）と接触させ、それを走査させて時間を追って全面が加熱されるようにしても良い。また上記のように発熱体と感光材料とを直接接觸する加熱方法以外にも、電磁波、赤外線、熱風などを感光材料にあてて非接觸の状態を加熱する事もできる。

【0130】本発明の画像形成方法においては、該感光材料の、感光層を塗設していない支持体上の面から加熱することで熱現像が行なわれるが、この時、感光層の塗設してある面の方は直接空気に接觸していても良いが、熱を逃がさないように保温するために、断熱材などでカバーしても良い。この場合感光層中に含まれているマイクロカプセルを破壊しないように、感光層には強い圧力（10kg/cm<sup>2</sup>以上）をかけない様にする事が好ましい。

【0131】また加熱による熱現像は、像様露光と同時に像様露光後行なわれるが、像様露光後0.1秒以上経過してから加熱する事が好ましい。加熱温度は一般に60℃から250℃、好ましくは80℃～180℃であり、加熱時間は0.1秒から5秒の間である。

【0132】感光材料は、上記のようにして熱現像を行い、ハロゲン化銀の潜像が形成された部分またはハロゲン化銀の潜像が形成されない部分の重合性化合物を重合させることができる。またハロゲン化銀の潜像形成された部分に、還元剤との反応で重合禁止剤が生成する場合には、あらかじめ感光層中に、好ましくはマイクロカプセル中に添加してある熱あるいは光重合開始剤を加熱または光照射する事により分解させ、一様にラジカルを発生させ、ハロゲン化銀の潜像が形成されない部分の重合性化合物を重合させることもできる。この場合前に述べた像様露光工程、熱現像工程の他に、必要により全面加熱あるいは全面露光する工程が必要となるが、その方法は像様露光工程あるいは熱現像工程と同様である。

【0133】本発明の画像形成方法により、感光層上にポリマー画像を得た感光材料と受像材料を重ね合せた状態で加圧する工程により、未重合の重合性化合物を受像材料に転写し、受像材料上に色画像を得ることができる。上記の加圧方法としては、従来公知の方法を用いることができる。

【0134】例えば、プレッサーなどのプレス板の間に感光材料と受像材料を挟んだり、ニップルロールなどの圧カローラーを用いて搬送しながら加圧してもよい。ドットインパクト装置などにより断続的に加圧してもよい。また、高圧に加圧した空気をエアガン等によりふきつけたり、超音波発生装置、圧電素子などにより加圧することもできる。加圧に必要な圧力は500kg/cm<sup>2</sup>以上、好みしくは800kg/cm<sup>2</sup>以上である。ただし、加圧時40°～120°Cに加熱を併用する場合は300kg/cm<sup>2</sup>以下でもよい。

【0135】次に、第二の態様の感光材料を使用した場合について述べる。第二の態様の感光材料の場合には像様に露光する工程、および該感光材料の感光層を塗設した面と受像材料とを重ね合わせて加圧する工程等の一連の工程により画像形成する。なお、像様露光の工程および、加圧する工程については、前述した第一の態様と同様の方法を利用することができる。

【0136】本発明の感光材料は、カラーの撮影およびプリント用感材、印刷感材、コンピューターグラフィックハードコピー感材、複写機用感材等の数多くの用途があり、本発明の画像形成方法によってコンパクトで安価な複写機、プリンター、簡易印刷機等の画像形成システムを作り上げる事ができる。

### 【0137】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下に本発明の実施例ならびに比較例を説明する。

#### 実施例1

##### ハロゲン化銀乳剤(EB-1)の調製

石灰処理イナートゼラチン24gを蒸留水に添加し、40°Cで1時間かけて溶解後NaCl 3gを加え、これに1N硫酸を加えてpH3.2に調節した。

【0138】この液に下記のI液およびII液を、60°Cにてコントロールダブルジェット法を用いpAg=8.5に保ちながら同時にI液がなくなるまで45分かけて添加した。添加終了後、pHを1N NaOHで6.0に調節しさらに(ATR-1)4.8mgおよび(SB-1)480mgを添加し、更に添加後20分から3分かけてKI 4.1gを含む水溶液100gを等流量で添加した。

【0139】この乳剤に(CK-1)1.1gを加えて沈降させ水洗して脱塩したのち石灰処理ゼラチン6gを加えて溶解し、さらに(ATR-1)の7.2%水溶液3ccを加えpHを6.2に調節した。平均粒子サイズ0.50

24μm、変動係数20%の単分散14面体沃臭化銀乳剤(EB-1)550gを調製した。

### 【0140】

I液	AgNO <sub>3</sub>	120g
蒸留水		550cc

II液	KBr	85g
蒸留水		550cc

### 【0141】ハロゲン化銀乳剤(EG-1)の調製

ハロゲン化銀乳剤(EG-1)と同様にただし、I液とII液の添加時間を15分とし、また(SB-1)の代わりに(SG-1)450mgを添加した。平均粒子サイズ0.18μm、変動係数22%の単分散沃臭化銀乳剤(EG-1)550gを調製した。

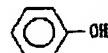
### 【0142】ハロゲン化銀乳剤(ER-1)の調製

ハロゲン化銀乳剤(EG-1)と同様にただし(SG-1)の代わりに、(SR-1)450mgおよび(SR-3)100mgを添加した。平均粒子サイズ0.18μm、変動係数22%の単分散沃臭化銀乳剤(ER-1)550gを調製した。

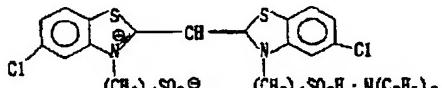
### 【0143】

#### 【化15】

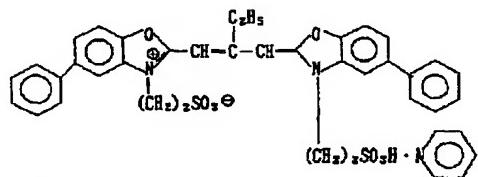
(ATR-1)



(SB-1)

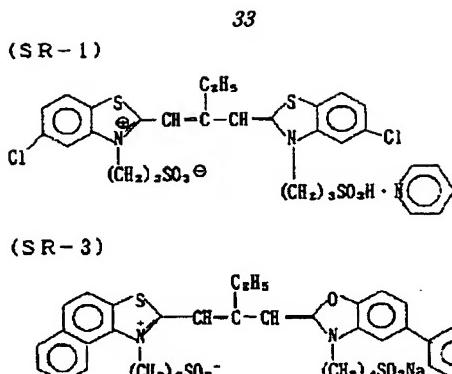


(SG-1)



### 【0144】

#### 【化16】



【0145】(CK-1) ポリ(イソブチレン-コ-マレイン酸モノナトリウム)

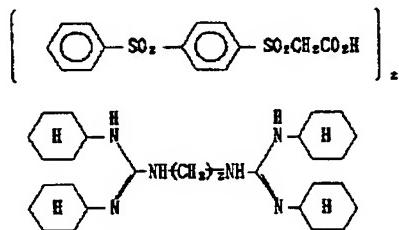
【0146】固体分散物(KB-1)の調製

300mlの分散コンテナ中に石灰処理ゼラチンの5.4%水溶液110g、ポリエチレングリコール(平均分子量2000)の5%水溶液20g、塩基プレカーサー(BG-1)70gおよび直径0.5~0.75mmのガラスピーズ200mlを加え、ダイノミルを用いて3000r.p.m.にて30分間分散し、2N硫酸でpHを6.5に調整して粒径1.0μm以下の塩基プレカーサー(BG-1)の固体分散物(KB-1)を得た。

【0147】

【化17】

(BG-1)



【0148】顔料分散物(GY-1)の調製

重合性化合物(MN-2)255gに、マイクロリスエロ-4GA(商品名、チバガイギー社製)45gを混ぜ、アイガー・モーターミル(アイガー・エンジニアリング社製)を使用して毎分5000回転で1時間攪拌し、分散物(GY-1)を得た。

【0149】顔料分散物(GM-1)の調製

重合性化合物(MN-2)255gに、マイクロリスレッド3RA(商品名、チバガイギー社製)45gを混ぜ、アイガー・モーターミル(アイガー・エンジニアリング社製)を使用して毎分5000回転で1時間攪拌し、分散物(GM-1)を得た。

【0150】顔料分散物(GC-1)の調製

重合性化合物(MN-1)255gに、銅フタロシアニン(CI Pigment 15)45g、ソルスバース5000(IICI社製)1.13g、ソルスバース24000(IICI社製)3.37gを混ぜ、アイガー・モーター

34

ミル(アイガー・エンジニアリング社製)を使用して毎分5000回転で1時間攪拌し、分散物(GC-1)を得た。

【0151】感光性組成物(PB-1)の調製

顔料分散物(GY-1)45gにコポリマー(1P-1)の(SV-1)20%(重量%)溶液を9g、(RD-1)2.3g、(RD-2)6.2g、(FF-3)の(SV-1)0.5%(重量%)溶液を1gおよび(ST-1)5gを加え、溶解させて油性溶液を調製した。

【0152】この溶液にハロゲン化銀乳剤(EB-1)3.8gと固体分散物(KB-1)24gを加え、60℃に保温しながら、40φのディゾルバーを用いて毎分10000回転で5分間攪拌し、W/Oエマルジョンの感光性組成物(PB-1)を得た。

【0153】感光性組成物(PG-1)の調製

顔料分散物(GM-1)45gにコポリマー(1P-1)の(SV-1)20%(重量%)溶液を9g、(RD-1)2.3g、(RD-2)3.1g、(FF-3)の(SV-1)0.5%(重量%)溶液を1gおよび(ST-1)5gを加え、溶解させて油性溶液を調製した。

【0154】この溶液にハロゲン化銀乳剤(EG-1)3.8gと、固体分散物(KB-1)24gを加え、60℃に保温しながら、40φディゾルバーを用いて毎分10000回転で5分間攪拌し、W/Oエマルジョンの感光性組成物(PG-1)を得た。

【0155】感光性組成物(PR-1)の調製

顔料分散物(GC-1)45gにコポリマー(1P-1)の(SV-1)20%(重量%)溶液を9g、(RD-1)2.3g、(RD-2)6.2g、(FF-3)の(SV-1)0.5%(重量%)溶液を1gおよび(ST-1)5gを加え、溶解させて油性溶液を調製した。

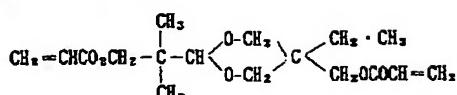
【0156】この溶液にハロゲン化銀乳剤(ER-1)3.8gと、固体分散物(KB-1)24gを加え、50℃に保温しながら、40φディゾルバーを用いて毎分10000回転で5分間攪拌し、W/Oエマルジョンの感光性組成物(PR-1)を得た。

【0157】

【化18】

35

## 重合性化合物 (MN-1)



商品名：カヤラッドR604（日本化薬（株）製）

## 重合性化合物 (MN-2)

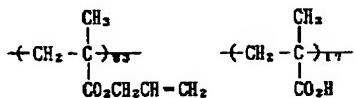


商品名：カヤラッドR684（日本化薬（株）製）

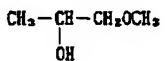
[0158]

【化19】

## コポリマー (1P-1)



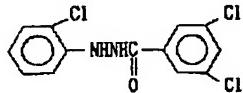
(SV-1)



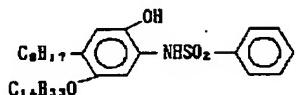
[0159]

【化20】

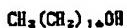
## (RD-1)



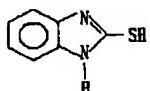
(RD-2)



(RD-3)



(FF-3)



[0160] 感光性マイクロカプセル分散液 (CB- 50) 化することにより、感光性マイクロカプセル分散液 (C

36

## 1) の調製

ポリマー (2P-1) の 15% 水溶液 5. 6 g に水を 8. 5 g 加え、混合した液を 2 N 硫酸で pH 5. 0 に調整した。この液にポリマー (2P-2) の 10% 水溶液 12.6 g を加え、60℃で 30 分間混合した。この混合液を上記感光性組成物 (PB-1) に加え、40 φ ディゾルバーを用いて 60℃で毎分 5000 回転で 20 分間攪拌し、W/O/W エマルジョンの状態の乳化物を得た。別に、メラミン 14. 8 g にホルムアルデヒド 37 % 水溶液を 2.0 および水 7.6. 3 g を加え、60℃に加熱し、40 分間攪拌して透明なメラミン・ホルムアルデヒド初期縮合物の水溶液を得た。

【0161】この初期縮合物 37. 5 g および水 7. 5 g を 25℃に冷却した上記 W/O/W エマルジョンの乳化物に加え、プロペラ羽根で 1200 rpm で攪拌しながら 2 N 硫酸を用いて pH 5. 0 に調整した。次いで、この液を 30 分間で 70℃になるよう昇温し、更に 30 分間攪拌した。これに尿素の 40% 水溶液を 10. 3 g 加え、2 N 硫酸で pH を 3. 5 に合わせ、更に 40 分間、70℃での攪拌を続けた。この液を 25℃に冷却後、2 N の水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 6. 5 に調整して、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂をカプセル壁とする、感光性マイクロカプセル分散液 (CB-1) を調製した。

## 【0162】感光性マイクロカプセル分散液 (CG-1) の調製

ポリマー (2P-1) の 15% 水溶液 5. 6 g に水を 8. 5 g 加え、混合した液を 2 N 硫酸で pH 5. 0 に調整した。この液にポリマー (2P-2) の 10% 水溶液 12.6 g を加え、60℃で 30 分間混合した。この混合液に上記感光性組成物 (PG-1) を加え、40 φ ディゾルバーを用いて 60℃で毎分 5000 回転で 20 分間攪拌し、W/O/W エマルジョンの状態の乳化物を得た。次いで (CB-1) の調製と同様にしてメラミン・ホルムアルデヒド初期縮合物を加えカプセル化することにより、感光性マイクロカプセル分散液 (CG-1) を調製した。

## 【0163】感光性マイクロカプセル分散液 (CR-1) の調製

ポリマー (2P-1) の 15% 水溶液 5. 6 g に水を 8. 5 g 加え、混合した液を 2 N 硫酸で pH 5. 0 に調整した。この液にポリマー (2P-2) の 10% 水溶液 12.6 g を加え、60℃で 30 分間混合した。この混合液に上記感光性組成物 (PR-1) を加え、40 φ ディゾルバーを用いて 50℃で毎分 5000 回転で 20 分間攪拌し、W/O/W エマルジョンの状態の乳化物を得た。

【0164】次いで (CB-1) の調製と同様にしてメラミン・ホルムアルデヒド初期縮合物を加え、カプセル化することにより、感光性マイクロカプセル分散液 (C

R-1) を調製した。

ポリマー (2P-1)

ポリビニルベンゼンスルフィン酸カリウム

ポリマー (2P-2)

ポリビニルピロリドンK-90

【0165】感光材料101の作成

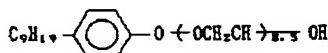
感光性マイクロカプセル (CB-1) 50g、(CG-1) 50g、(CR-1) 50gを混合した後に、界面活性剤 (WW-1) の5%水溶液21.9g、界面活性剤 (WW-2) の1%水溶液27.0g、PVA KL 318 (クラレ製、カルボキシ変成PVA) の10%水溶液52.5gを加え、40℃で混合した。

【0166】この塗布液を厚さ25μのポリエチレンテレフタレートフィルムにアルミニウムを蒸着した支持体のアルミニウム蒸着面に、エクストルージョン法により、塗布量110cc/m<sup>2</sup>となるよう塗布し、60℃で乾燥後、25℃、65%の条件で塗布面が内側になるよう巻き取った。この感光材料を25℃、55%の条件の下でアルミをラミネートした防湿性の袋に封入した。

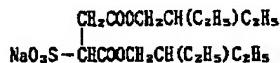
【0167】

【化21】

(WW-1)



(WW-2)



【0168】白色顔料の作成

粉碎並びに分級されている石灰乳-炭酸ガス反応法により得られた炭酸カルシウムにステアリン酸ナトリウムを1重量%含む水溶液をスプレーし、スチームジェットミル中で粉碎した。使用したステアリン酸ナトリウムは、炭酸カルシウムの乾燥重量に対して3重量%であった。

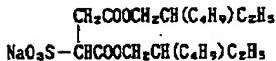
【0169】受像材料(RS-1)の作成

上述のようにステアリン酸により表面処理された炭酸カルシウム800g、界面活性剤(ボイズ520、花王(株)製)93.0g、および水1107gを混合し、ウルトラディスパーザー(HK-41型、ヤマト科学(製))を用いて毎分8000回転で10分間分散した。この分散液5.2gと下記の界面活性剤の1%水溶液4g、ポリビニルアルコール(PVA KL-318、クラレ(株)製)10%水溶液52g、および水80.5gを混合し、25℃に保温しながら1時間攪拌した後、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂(商品名:FL-71;東邦千葉化学工業(株)製)の3%水溶液10gをさらに添加して30分間攪拌し、受像層形成用塗布液を調製した。

【0170】

【化22】

### 界面活性剤



【0171】この塗布液を坪量80g/m<sup>2</sup>の紙支持体(JIS-P-8207により規定される繊維長分布として24メッシュ残分の重量%と42メッシュ残分の重量%との和が30乃至60%であるような繊維長分布を有する原紙を用いた紙支持体(特開昭63-186239号公報参照))上に101cc/m<sup>2</sup>となるように均一に塗布した後、110℃で乾燥して、受像材料(RS-1)を作成した。

【0172】画像形成

以下の実験は25℃、50%の条件下で実施した。防湿袋から取り出した感光材料101を色温度3100Kに調節したハロゲンランプを用い、連続的に変化する0~4.0の透過濃度を有するウェッジおよび濃度1.0のNDフィルターおよびグレーバランスを合わせるようにイエローとマゼンタのCCフィルター(富士フィルム製)を通して20000lux、1秒の露光条件にて露光した。露光して10秒後、該感光材料の塗布された反対面側から150℃に加热した排気装置付き熱現像機にて2秒間加热現像した。

【0173】加热して10秒後、受像材料(RS-1)と塗布面同士を重ね合わせた該感光材料を2cm/秒の速度で、径3cm、圧力1200kg/cm<sup>2</sup>の加圧ローラーに通した。通過後すぐに感光材料から受像材料をはく離したところ、受像材料上に鮮明なポジ画像を得た。

【0174】実施例2

実施例1の受像材料(RS-1)の作成において使用した、ステアリン酸により表面処理された炭酸カルシウムに代えて、ロジン酸を使用して、実施例1と同様の手順により表面処理された炭酸カルシウムを同量使用した以外は実施例1と同様にして、受像材料(RS-2)を作成した。この受像材料(RS-2)を使用して、実施例1と同様に画像形成したところ、受像材料上に鮮明なポジ画像を得た。

【0175】実施例3~10

実施例1の受像材料(RS-1)の作成において使用した、脂肪酸により表面処理された炭酸カルシウムに代えて、表1に列挙した白色顔料(白色度は顔料の白色度を示す)を同量使用した以外は、実施例1と同様にして、受像材料(RS-3)~(RS-10)をそれぞれ作成した。なお、実施例9の酸化チタンは実施例1と同様にステアリン酸ナトリウムで表面処理した。これら受像材料(RS-3)~(RS-10)をそれぞれ使用して、実施例1と同様に画像形成したところ、各受像材料上に鮮明なポジ画像を得た。

【0176】

50 【表1】

	表面処理	白色顔料	白色度	備考
実施例3	ロジン酸	炭酸カルシウム	6.2	カルモス（白石工業製）
実施例4	ロジン酸	炭酸カルシウム	9.4	白鶴華AA（“”）
実施例5	ロジン酸	シリカ	9.0	
実施例6	脂肪酸	炭酸カルシウム	9.7	Vigot-10（白石工業製）
実施例7	脂肪酸	炭酸カルシウム	9.5	Unifant15PR（“”）
実施例8	ラウリル酸	炭酸カルシウム	9.6	
実施例9	脂肪酸	酸化チタン	9.1	
実施例10	ロジン酸 なし	炭酸カルシウム 炭酸カルシウム	9.4 9.7	白鶴華AA（白石工業製） カルライトSA (白石中央研究所製) 70重量%と30重量%の併用

## 【0177】比較例1

実施例1の受像材料(RS-1)の作成において使用した、脂肪酸により表面処理された炭酸カルシウムに代えて、全く表面処理されていない炭酸カルシウム(カルライトSA、白石中央研究所製)を同量使用した以外は実施例1と同様にして、受像材料(RS-H1)を作成した。この受像材料(RS-H1)を使用して、実施例1と同様にして画像形成したところ、受像材料上に鮮明なボジ画像を得た。

## 【0178】画像保存性の評価

実施例1～実施例10、比較例1において受像材料上に得られた画像の濃度をX-Rite310で測定した値をD<sub>0</sub>とし、受像材料を温度60℃に保ち、72時間た

\*った後の画像の濃度をD<sub>1</sub>としたときに、式1で表わされる濃度低下率△Dによって評価を行った。

## 【0179】

## 【式1】

式1

$$\Delta D = 1 - \frac{D_1}{D_0}$$

【0180】表2に、実施例1～実施例10、比較例1の結果をまとめて記載する。

## 【0181】

## 【表2】

	白色顔料の表面処理	画像の保存性△D	受像材料
実施例1	脂肪酸	0.01	(RS-1)
実施例2	ロジン酸	0.02	(RS-2)
実施例3	ロジン酸	0.00	(RS-3)
実施例4	ロジン酸	0.01	(RS-4)
実施例5	ロジン酸	0.01	(RS-5)
実施例6	脂肪酸	0.02	(RS-6)
実施例7	脂肪酸	0.02	(RS-7)
実施例8	脂肪酸	0.01	(RS-8)
実施例9	脂肪酸	0.02	(RS-9)
実施例10	ロジン酸と処理なし併用	0.03	(RS-10)
比較例1	処理なし	0.10	(RS-81)

【0182】以上のことから、本発明の画像形成方法に従って、受像材料の受像層中に、表面処理された白色顔料を使用した受像材料を用いれば、画像の保存性が良好で、かつ鮮明な画像が得られることがわかる。

## 【0183】実施例11

感光性マイクロカプセル液(CR-2)の調製  
顔料分散物(GC-1)4.5gに光重合開始剤(イルガキュア651、チバガイギー社製)3.0gを溶解して感光性組成物を得た。ポリマー(2P-1)の1.5%水溶液5.6gとポリマー(2P-2)の7.1%水溶液

134. 5 g の混合液をpH 5. 0 に調整した。此の混合液に上記感光性組成物を加え、デイソルバーを用いて50°Cで毎分3000回転で30分間攪拌し、O/Wエマルジョンの状態の乳化物を得た。別に、メラミン14. 8 g にホルムアルデヒド37%水溶液20. 0 g および蒸留水76. 3 g を加え60°Cに加熱し、40分間攪拌して透明なメラミン・ホルムアルデヒド初期縮合物の水溶液を得た。

【0184】この初期縮合物の水溶液40. 0 g および水8 g を上記O/Wエマルジョンに加え、硫酸の10%水溶液を用いてpHを5. 0 に調整した。次いで、これを60°Cに加熱し、30分間攪拌した。さらに尿素の40%水溶液11 g を加え、60°Cに加熱したまま、40分間攪拌した。その後10%の水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを6. 5 に調整して、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂をカプセル壁とする感光性マイクロカプセル分散液(CR-2)を調製した。

#### 【0185】感光材料111の作成

感光性マイクロカプセル液(CR-2)51 g、前記の界面活性剤(WW-1)の10%水溶液6. 5 g、前記20の界面活性剤(WW-2)の1%水溶液8. 1 gと、ボ\*

\*リビニルアルコール(PVA205、(株)クラレ製)の20%水溶液を8. 3 g 混合し、塗布液を調製した。この塗布液を、厚さ25μのポリエチレンテレフタレートフィルムにアルミニウムを蒸着した支持体のアルミニウム蒸着面に90 g/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布し、約60°Cで乾燥して、本発明に使用する感光材料111を作成した。

【0186】〔画像形成〕感光材料111を200W高圧水銀灯を用いて、30cmの距離から20秒間、ステップウェッジを通して露光した。次いで、実施例1で用いた受像材料(RS-1)と重ね、直径50mm、圧力1000kg/cm<sup>2</sup>の加圧ローラーを通し、感光材料111と受像材料とを剥離したところ、受像材料上に、露光量に応じたシアンのポジ画像を得た。

実施例12～20

実施例11で使用した受像材料(RS-1)に代えて、表3に列举した受像材料を各自使用した以外は実施例11と同様にして画像形成したところ、各受像材料上に鮮明なシアンのポジ画像を得た。

【0187】  
【表3】

	使用した感光材料	使用した受像材料
実施例11	感光材料111	(RS-1)
実施例12	感光材料111	(RS-2)
実施例13	感光材料111	(RS-3)
実施例14	感光材料111	(RS-4)
実施例15	感光材料111	(RS-5)
実施例16	感光材料111	(RS-6)
実施例17	感光材料111	(RS-7)
実施例18	感光材料111	(RS-8)
実施例19	感光材料111	(RS-9)
実施例20	感光材料111	(RS-10)
比較例2	感光材料111	(RS-H1)

#### 【0188】比較例2

実施例11の画像形成において使用した受像材料(RS-1)に代えて、受像材料(RS-H1)を使用した以外は実施例11と同様にして画像形成したところ、受像材料上に鮮明なシアンのポジ画像を得た。実施例11～

実施例20、比較例2の受像材料上の画像保存性の評価は、実施例1～実施例10、比較例1の場合と同様にして行った。結果を表4にまとめて記載する。

【0189】  
【表4】



表1

	表面処理	白色顔料	白色度	備考
実施例3	ロジン酸	炭酸カルシウム	62	カルモス(白石工業製)
実施例4	ロジン酸	炭酸カルシウム	94	白艶華AA(“”)
実施例5	ロジン酸	シリカ	90	
実施例6	脂肪酸	炭酸カルシウム	97	Vigot-10(白石工業製)
実施例7	脂肪酸	炭酸カルシウム	95	Unifant15FR(“”)
実施例8	ラウリル酸	炭酸カルシウム	96	
実施例9	脂肪酸	酸化チタン	91	
実施例10	ロジン酸 なし	炭酸カルシウム 炭酸カルシウム	94 97	白艶華AA(白石工業製) カルライトSA (白石中央研究所製) 70重量%と30重量%の併用

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0190

【補正方法】変更

【補正内容】

【0190】以上のことから、本発明の画像形成方法に従って、受像材料の受像層中に、表面処理された白色顔料を使用した受像材料を用いれば、画像の保存性が良好で、かつ鮮明な画像が得られることがわかる。